

527, 649

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



Rec'd PCT/PTO 14 MAR 2005



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. April 2004 (08.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/030135 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: H01M 8/10

Loudon Heights North, Loudonville, NY 12211 (US).
BAURMEISTER, Jochen [DE/DE]; Hauptstrasse 67,
65817 Eppstein (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009198

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. August 2003 (20.08.2003)

(74) Anwälte: DÖRR, Klaus usw.; Industriepark Höchst, Geb.
F 821, 65926 Frankfurt (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CA, CN, JP, KR,
MX, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 42 708.9 13. September 2002 (13.09.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CELANESE VENTURES GMBH [DE/DE]; 65926
Frankfurt (DE).

Veröffentlicht:
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CALUNDANN,
Gordon [US/US]; 1275 Rock Avenue, North Plainfield,
NJ 07060 (US). BENICEWICZ, Brian [US/US]; 19

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PROTON-CONDUCTING MEMBRANE AND USE THEREOF VERWENDUNG

(54) Bezeichnung: PROTONENLEITENDE MEMBRAN UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to novel proton-conducting and polyazole conducting polymer membrane based on said polyazoles and to the use thereof as a polymer electrolyte-membrane (PEM) for the production of membrane-electrode-units for PEM-fuel cells. The invention also relates to other moulded bodies based on said polyazoles.

(57) Zusammenfassung: Neue Polyazole, protonleitende Membran und andere Formkörper aus diesen und deren Verwendung Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige Polyazole, protonenleitende Polymermembran auf Basis von diesen Polyazolen und deren Einsatz als PolymerElektrolyt-Membran (PEM) zur Herstellung von Membran-ElektrodenEinheiten für sogenannte PEM-Brennstoffzellen, sowie andere Formkörper aus derartigen Polyazolen.



WO 2004/030135 A2

Beschreibung

Protonenleitende Membran und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige protonenleitende Polymermembran auf Basis von Polyazolen, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden kann und sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen eignet.

Polyazole wie beispielsweise Polybenzimidazole (®Celazole) sind seit langem bekannt. Die Herstellung derartiger Polybenzimidazole (PBI) erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl mit Isophthalsäure oder Diphenyl-isophthalsäure bzw. deren Estern in der Schmelze. Das entstehende Präpolymer erstarrt im Reaktor und wird anschließend mechanisch zerkleinert. Anschließend wird das pulverförmige Präpolymer in einer Festphasen-Polymerisation bei Temperaturen von bis zu 400°C endpolymerisiert und das gewünschte Polybenzimidazole erhalten.

Zur Herstellung von Polymerfolien wird das PBI in einem weiteren Schritt in polaren, aprotischen Lösemitteln wie beispielsweise Dimethylacetamid (DMAc) gelöst und eine Folie mittels klassischer Verfahren erzeugt.

Protonenleitende, d.h. mit Säure dotierte Polyazol-Membranen für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen sind bereits bekannt. Die basischen Polyazol-Folien werden mit konzentrierter Phosphorsäure oder Schwefelsäure dotiert und wirken dann als Protonenleiter und Separatoren in sogenannten Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEM-Brennstoffzellen).

Bedingt durch die hervorragenden Eigenschaften des Polyazol-Polymeren können derartige Polymerelektrolytmembranen - zu Membran-Elektroden-Einheiten (MEE) verarbeitet – bei Dauerbetriebstemperaturen oberhalb 100°C insbesondere oberhalb 120°C in Brennstoffzellen eingesetzt werden. Diese hohe Dauerbetriebstemperatur erlaubt es die Aktivität der in der Membran-Elektroden-Einheit (MEE) enthaltenen Katalysatoren auf Edelmetallbasis zu erhöhen. Insbesondere bei der Verwendung von sogenannten Reformaten aus Kohlenwasserstoffen sind im Reformergas deutliche Mengen an Kohlenmonoxid enthalten, die üblicherweise durch eine aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung entfernt werden müssen. Durch die Möglichkeit die Betriebstemperatur zu erhöhen, können deutlich höhere Konzentrationen an CO-Verunreinigungen dauerhaft toleriert werden.

Durch Einsatz von Polymer-Elektrolyt-Membranen auf Basis von Polyazol-Polymeren kann zum einen auf die aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung teilweise verzichtet werden und andererseits die Katalysatorbeladung in der Membran-Elektroden-Einheit reduziert werden. Beides ist für einen Masseneinsatz von PEM-Brennstoffzellen unabdingbare Voraussetzung, da ansonsten die Kosten für ein PEM-Brennstoffzellen-System zu hoch sind.

Die bislang bekannten mit Säure dotierten Polymermembrane auf Basis von Polyazolen zeigen bereits ein günstiges Eigenschaftsprofil. Aufgrund der für PEM-Brennstoffzellen angestrebten Anwendungen, insbesondere im Automobilbereich- und der dezentralen Strom- und Wärmeerzeugung (Stationärbereich), sind diese insgesamt jedoch noch zu verbessern. Darüber hinaus haben die bislang bekannten Polymermembranen einen hohen Gehalt an Dimethylacetamid (DMAc), der mittels bekannter Trocknungsmethoden nicht vollständig entfernt werden kann. In der deutschen Patentanmeldung Nr. 10109829.4 wird eine Polymermembran auf Basis von Polyazolen beschrieben, bei der die DMAc-Kontamination beseitigt wurde. Derartige Polymermembran zeigen zwar verbesserte mechanische Eigenschaften, hinsichtlich der spezifischen Leitfähigkeit werden jedoch 0,1 S/cm (bei 140°C) nicht überschritten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist Säure enthaltende Polymermembranen auf Basis von Polyazolen bereitzustellen, die einerseits die anwendungstechnischen Vorteile der Polymermembran auf Basis von Polyazolen aufweisen und andererseits eine gesteigerte spezifische Leitfähigkeit, insbesondere bei Betriebstemperaturen oberhalb von 100°C, aufweisen und zusätzliche ohne Brenngasbefeuchtung auskommen.

Wir haben nun gefunden, daß eine protonenleitende Membran auf Basis von Polyazolen erhalten werden kann, wenn die zugrundeliegenden Monomeren in Phosphorsäure suspendiert bzw. gelöst, in eine dünne Form gerakelt und in der Phosphorsäure polymerisiert werden.

Bei dieser neuen Membran kann auf die in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10109829.4 beschriebene spezielle Nachbehandlung, eine zusätzliche Polymerlösungherstellung sowie die nachträgliche Dotierung der Folie verzichtet werden. Die dotierten Polymermembranen zeigen eine signifikant verbesserte Protonenleitfähigkeit.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine protonenleitende Polymermembran auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Phosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion,
- B) Erwärmen der gemäß Schritt A) erhaltenen Lösung und/oder Dispersion auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren,
- C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt B) auf einem Träger oder auf einer Elektrode,
- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran (bis diese selbsttragend ist).

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen handelt es sich vorzugsweise um 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan sowie deren Salze, insbesondere deren Mono-, Di-, Tri- und Tetrahydrochloridderivate.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen Carbonsäuren handelt es sich um Di-carbonsäuren und Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride oder deren Säurechloride. Der Begriff aromatische Carbonsäuren umfasst gleichermaßen auch heteroaromatische Carbonsäuren. Vorzugsweise handelt es sich bei den aromatischen Dicarbonsäuren um Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterphthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphenylsäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-

Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride. Bei den aromatischen Tri-, tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 1,3,5-Benzol-tricarbonsäure (Trimesic acid), 1,2,4-Benzol-tricarbonsäure (Trimellitic acid), (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-Biphenyltricarbonsäure, 3,5,4'-Biphenyltricarbonsäure.

Bei den aromatischen Tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 3,5,3',5'-biphenyltetracarboxylic acid, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten heteroaromatischen Carbonsäuren handelt es sich um heteroaromatischen Di-carbonsäuren und Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride. Als Heteroaromatische Carbonsäuren werden aromatische Systeme verstanden welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten.

Vorzugsweise handelt es sich um Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure, sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester, C5-C12-Aryl-Ester, deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

Der Gehalt an Tri-carbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,5 und 20 Mol %, insbesondere 1 und 20 Mol-%.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren handelt es sich bevorzugt um Diaminbenzoesäure und deren Mono und Dihydrochloridderivate.

Bevorzugt werden in Schritt A) Mischungen von mindestens 2 verschiedenen aromatischen Carbonsäuren einzusetzen. Besonders bevorzugt werden Mischungen eingesetzt, die neben aromatischen Carbonsäuren auch heteroaromatische Carbonsäuren enthalten. Das Mischungsverhältnis von aromatischen Carbonsäuren

zu heteroaromatischen Carbonsäuren beträgt zwischen 1:99 und 99:1, vorzugsweise 1:50 bis 50:1.

Bei diesen Mischungen handelt es sich insbesondere um Mischungen von N-heteroaromatischen Di-carbonsäuren und aromatischen Dicarbonsäuren. Nicht limitierende Beispiele dafür sind Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluormethylphthalsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure.

Bei der in Schritt A) verwendeten Phosphorsäure handelt es sich um handelsübliche Phosphorsäuren wie diese beispielsweise von Riedel-de Haen erhältlich sind.

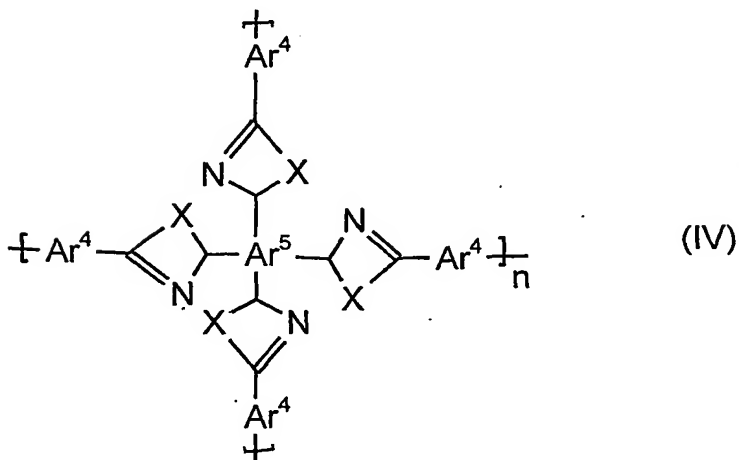
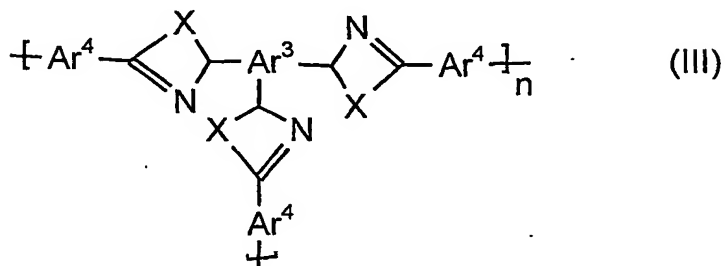
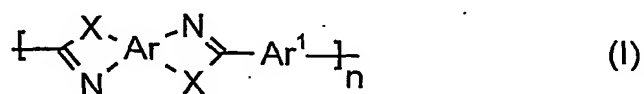
Bevorzugt handelt es sich um konzentrierte Phosphorsäuren H_3PO_4 die üblicherweise 85-%ig ist. Auch höher konzentrierte Phosphorsäuren sind möglich, wobei diese jedoch keine Polyphosphorsäuren $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ($n \geq 2$) enthalten.

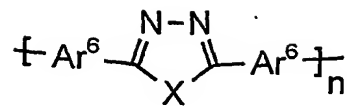
Die in Schritt A) erzeugte Mischung weist ein Gewichtsverhältnis Phosphorsäure zu Summe aller Monomeren von 1:10000 bis 10000:1, vorzugsweise 1:1000 bis 1000:1, insbesondere 1:100 bis 100:1, auf.

Die Polymerisation der Mischung aus Schritt A) erfolgt in Schritt B). Hierzu wird die Mischung auf eine Temperatur von bis zu 350°C, vorzugsweise von bis zu 280°C, insbesondere von bis zu 250°C erhitzt. Die Mischung wird vorzugsweise in einem geschlossenen Reaktor erhitzt, so daß sich die Phosphorsäure nicht oberhalb von 200°C durch Wasserabspaltung in Diphosphorsäure ($H_4P_2O_7$), d.h. die einfachste Form der Polyphosphorsäuren $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ($n = 2$), überführt wird. Die Polymerisation findet somit unter dem bei der jeweiligen Temperatur vorhandenen Wasserdampf-Partialdruck statt. In einer Variante kann das durch die Polykondensation gebildete Wasser ganz oder teilweise entfernt werden. Dies kann durch Abtrennung des Wassers oder durch Verwendung von Anhydriden bewirkt werden.

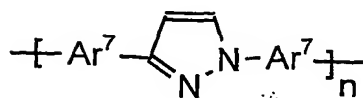
Das in Schritt B) gebildete Polymere auf Basis von Polyazol enthält wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV)

und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX) und/oder (XXI) und/oder (XXII)

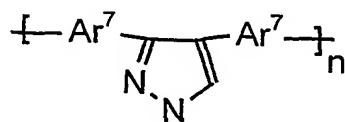




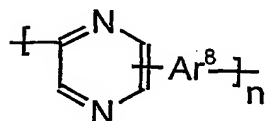
(V)



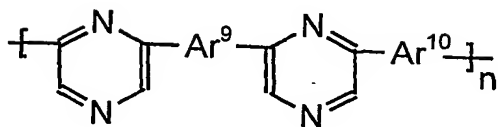
(VI)



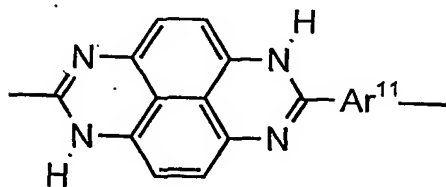
(VII)



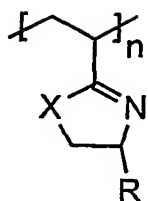
(VIII)



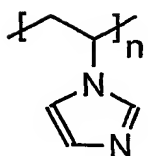
(IX)



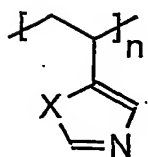
(X)



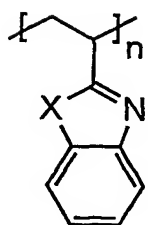
(XI)



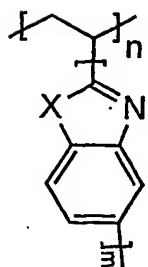
(XII)



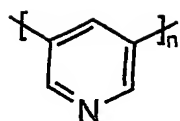
(XIII)



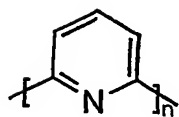
(XIV)



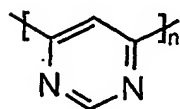
(XV)



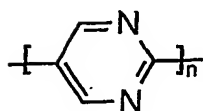
(XVI)



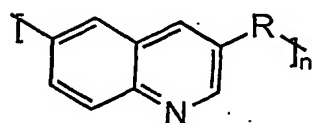
(XVII)



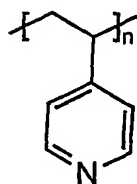
(XVIII)



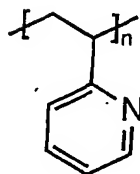
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

worin

- Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar² gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar³ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁴ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁵ gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁶ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁷ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁸ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁹ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹⁰ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt
- R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht und
- n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist.

Bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin,

Triazin, Tetrazin, Pyrol, Pyrazol, Anthracen, Benzopyrrol, Benzotriazol, Benzooxathiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Aciridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Phenothiazin, Acridizin, Benzopteridin, Phenanthrolin und Phenanthren, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Dabei ist das Substitutionsmuster von Ar^1 , Ar^4 , Ar^6 , Ar^7 , Ar^8 , Ar^9 , Ar^{10} , Ar^{11} beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann Ar^1 , Ar^4 , Ar^6 , Ar^7 , Ar^8 , Ar^9 , Ar^{10} , Ar^{11} ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Bevorzugt sind Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) bei denen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sind.

Die Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.

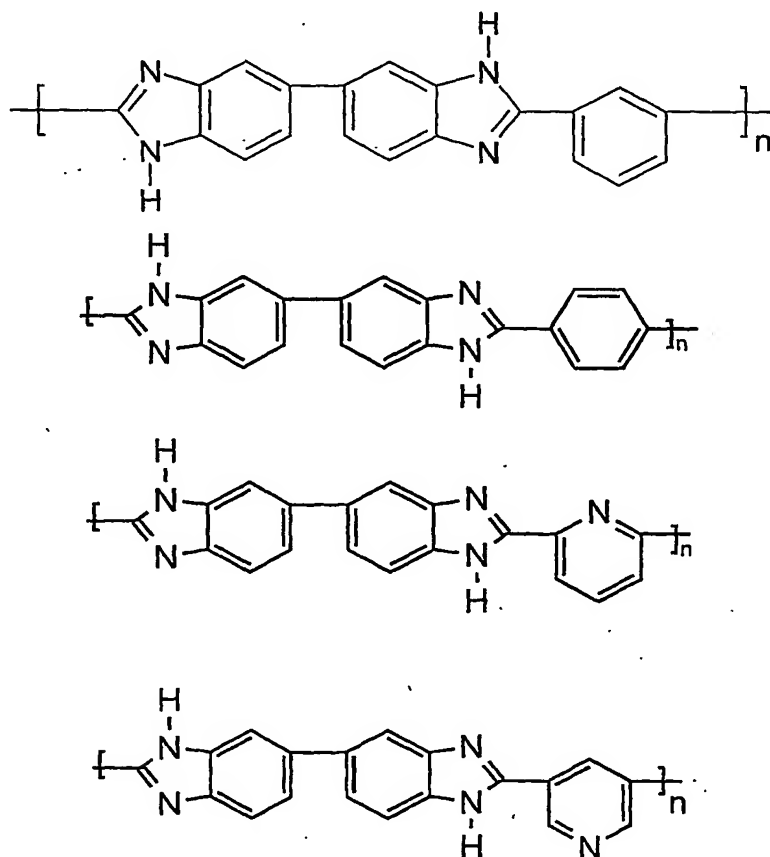
Weitere bevorzugte Polyazol-Polymere sind Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), und Poly(tetrazapyrene).

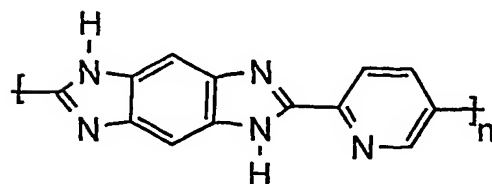
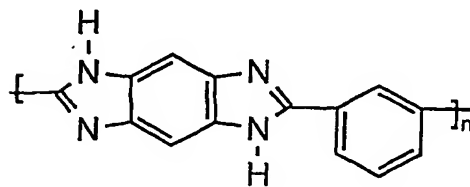
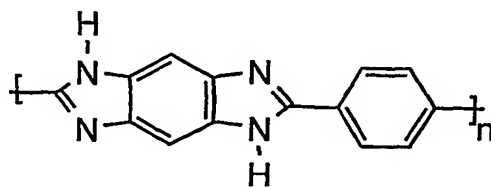
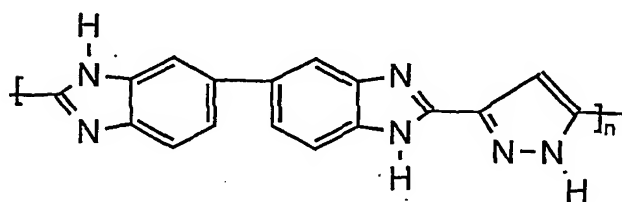
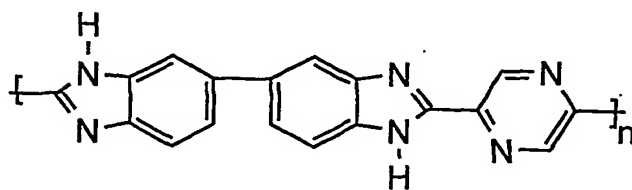
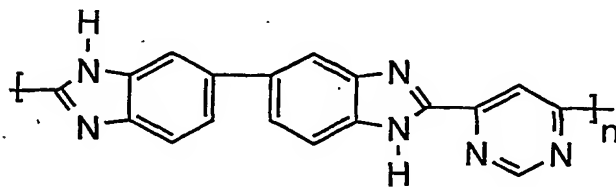
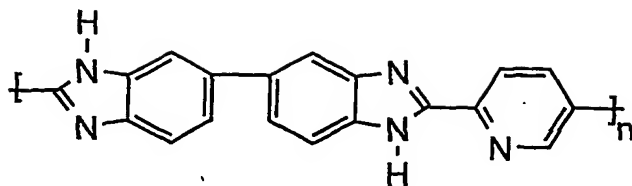
In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer oder ein Blend, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) bis (XXII) enthält, die sich voneinander unterscheiden. Die Polymere können als Blockcopolymere (Diblock, Triblock), statistische Copolymere, periodische Copolymere und/oder alternierende Polymere vorliegen.

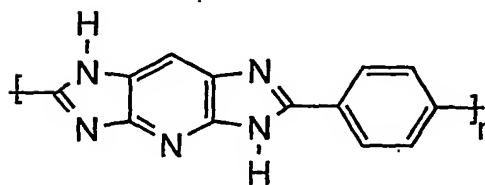
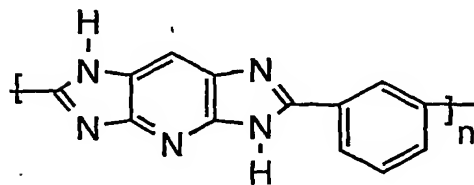
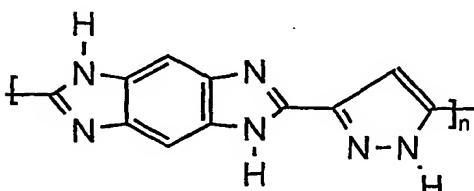
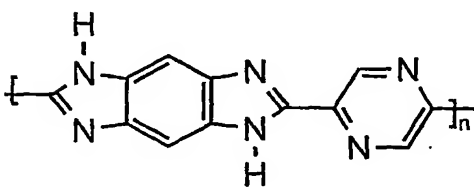
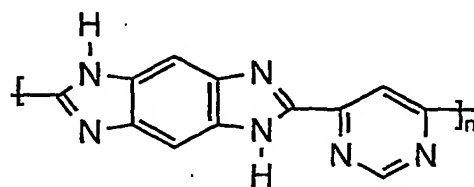
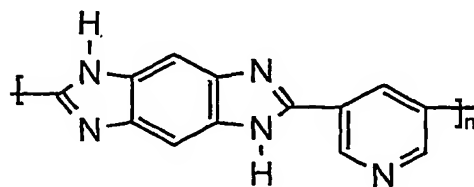
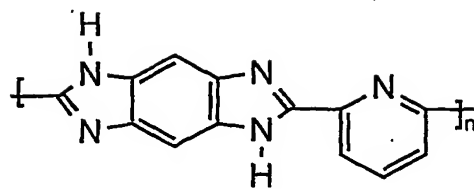
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polyazol, das nur Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält.

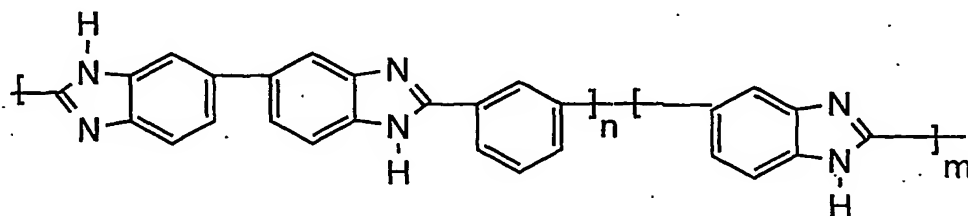
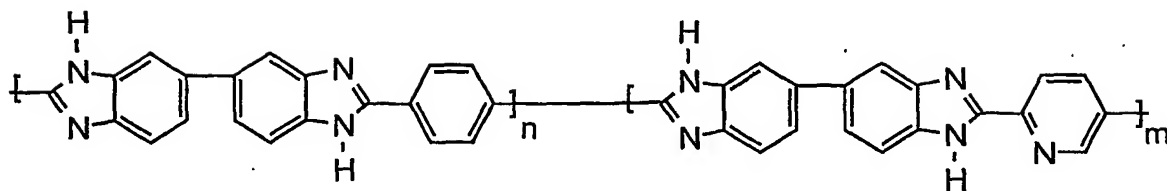
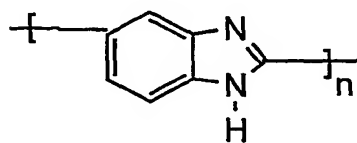
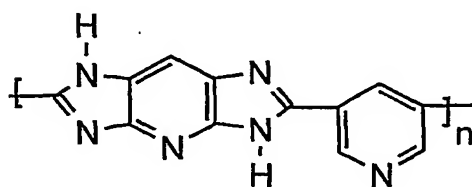
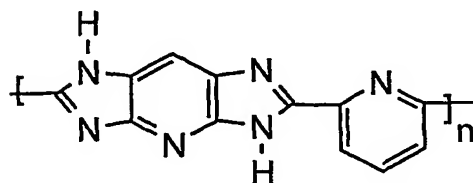
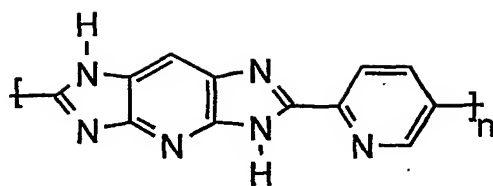
Die Anzahl der wiederkehrende Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt. Einige Beispiele der äußerst zweckmäßigen Polymere enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten werden durch die nachfolgende Formeln wiedergegeben:









wobei n und m eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist.

Die mittel des beschriebenen Verfahrens erhältlichen Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität beträgt diese mindestens 1,4 dl/g und liegt somit deutlich über dem von handelsüblichem Polybenzimidazol ($IV < 1,1$ dl/g).

Insofern die Mischung gemäß Schritt A) auch zur Vernetzung befähigte Tricarbonsäuren bzw. Tetracarbonsäure enthält wird hierdurch eine Verzweigung/ Vernetzung des gebildeten Polymeren erzielt. Diese trägt zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaft der gebildeten Membran bei. Insbesondere wird die Membran durch die Vernetzung mittels ggf. vorhandener Tricarbonsäuren bzw. Tetracarbonsäure schneller selbsttragend, wodurch die Behandlung in Schritt D) ggf. verkürzt werden kann. Insofern ein sehr hoher Gehalt an zur Vernetzung befähigten Tricarbonsäuren bzw. Tetracarbonsäure zugegen ist kann auch auf die Nachbehandlung gänzlich verzichtet werden.

Es hat sich weiterhin gezeigt, daß bei Verwendung von aromatischen Dicarbonsäuren (oder heteroaromatischen Dicarbonsäure) wie Isophthalsäure, Terephthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, Diphenylsäure, 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-Dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-Dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure. die Temperatur in Schritt B) im Bereich von bis zu 300°C, vorzugsweise zwischen 100°C und 250°C, günstig ist.

Die Schichtbildung gemäß Schritt C) erfolgt mittels an sich bekannter Maßnahmen (Gießen, Sprühen, Rakeln) die aus dem Stand der Technik zur Polymerfilm-Herstellung bekannt sind.

Als Träger sind insbesondere solche Träger zu verstehen, die unter den gewählten Bedingungen inert sind. Neben diesen inerten Trägern sind jedoch auch Träger aus Polymerfolien geeignet, die nicht inert sind. Aus dieser Gruppe sind Polymerfolien auf Basis von Polyazolen besonders bevorzugt.

Zur Einstellung der Viskosität kann die Lösung gegebenenfalls mit Phosphorsäure (konz. Phosphorsäure, 85%) versetzt werden. Hierdurch kann die Viskosität auf den gewünschten Wert eingestellt und die Bildung der Membran erleichtert werden.

Die gemäß Schritt C) erzeugte Schicht hat eine Dicke zwischen 20 und 4000 µm, vorzugsweise zwischen 30 und 3500 µm, insbesondere zwischen 50 und 3000 µm. Die in Schritt C) vorliegenden intra- und intermolekularen Strukturen führen zu einer geordneten Membranbildung, welche für die besonderen Eigenschaften der gebildeten Membran verantwortlich zeichnet.

Die Behandlung der Membran in Schritt D) bewirkt das diese selbsttragend wird.

Selbsttragend im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, daß die gebildete Membran vom Träger ohne Beschädigung abgelöst und anschließend gegebenenfalls direkt weiterverarbeitet werden kann.

Die Nachbehandlung in Schritt D) erfolgt durch Einwirken von Hitze in Gegenwart von Luftsauerstoff. Dies führt zu einer Vernetzung, so daß die Membran selbsttragend wird.

Die Nachbehandlung in Schritt D) kann auch nur durch Einwirken von Hitze erfolgen. Diese Variante wird dann gewählt, wenn die in Schritt B) gewählte Temperatur nicht bereits vorhandene Tri- oder Tetracarbonsäuren vernetzt hat oder vollständig vernetzt hat. Der Temperaturbereich wird zwischen 220°C und 400°C, vorzugsweise zwischen 250°C und 380°C gewählt. Die Behandlungsdauer beträgt zwischen 5 Sekunden und 10 Stunden.

Eine andere Form der Nachbehandlung in Schritt D) kann durch Behandlung mit Schwefelsäure, insbesondere verdünnter Schwefelsäure, erfolgen. Die Behandlung ist bei der Herstellung von Polybenzimidazol-Fasern für Schutzbekleidung bekannt. Hierzu wird die zu behandelnde Fläche mit Schwefelsäure bzw. verdünnter Schwefelsäure benetzt und anschließend kurzfristig auf Temperaturen von bis 550°C erhitzt. Die gewährleistet eine Vernetzung der Membran so daß diese selbsttragend wird. Die Behandlungsdauer beträgt zwischen 0,5 Sekunden und 10 Minuten. Üblicherweise erfolgt diese durch in Kontakt bringen mit einer beheizten Oberfläche.

Die Nachbehandlung oder Vernetzung kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0.6 bis 1.75 eV) erfolgen. Eine weitere Methode ist die Bestrahlung mit β -Strahlen. Die Strahlungsdosis beträgt hierbei zwischen 5 und 200 kGy.

Erfindungsgemäß wird die Konzentration der Phosphorsäure als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers angegeben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist eine Konzentration (Mol Phosphorsäure bezogen auf eine Wiederholeinheit der Formel (III), d.h. Polybenzimidazol) zwischen 10 und 50, insbesondere zwischen 12 und 40, bevorzugt. Derartig hohe Dotierungsgrade (Konzentrationen) sind durch nachträgliches Dotieren von Polyazolfilmen mit kommerziell erhältlicher ortho-Phosphorsäure nur sehr schwierig bzw. gar nicht zugänglich, da ein Verlust der mechanischen Integrität zu beobachten ist.

Die erfindungsgemäße Polymermembran weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten dotierten Polymermembranen auf. Insbesondere zeigen sie im Vergleich mit bekannten dotierten Polymermembranen bessere Leistungen. Diese begründet sich insbesondere durch eine verbesserte Protonenleitfähigkeit. Diese beträgt bei Temperaturen von 120°C mindestens 0,1 S/cm, vorzugsweise mindestens 0,11 S/cm, insbesondere mindestens 0,12 S/cm.

Zur weiteren Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften können der Membran zusätzlich noch Füllstoffe, insbesondere protonenleitende Füllstoffe, sowie zusätzliche Säuren zugesetzt werden. Die Zugabe kann entweder bei Schritt A oder bei Schritt B) erfolgen oder nach der Polymerisation in Schritt B)

Nicht limitierende Beispiele für Protonenleitende Füllstoffe sind

- Sulfate wie: CsHSO_4 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, LiHSO_4 , NaHSO_4 , KHSO_4 , RbSO_4 , $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 ,
- Phosphate wie $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_8\text{UO}_2\text{PO}_4$, $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$, KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 , LiH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, CsH_2PO_4 , CaHPO_4 , MgHPO_4 , HSbP_2O_8 , $\text{HSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, $\text{H}_5\text{Sb}_5\text{P}_2\text{O}_{20}$,
- Polysäure wie $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=21-29$), $\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=21-29$), H_xWO_3 , HSbWO_6 , $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11}$, HTaWO_6 , HNbO_3 , HTiNbO_5 , HTiTaO_5 , HSbTeO_6 , $\text{H}_5\text{Ti}_4\text{O}_9$, HSbO_3 , H_2MoO_4
- Selenite und Arsenide wie $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, UO_2AsO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, KH_2AsO_4 , $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$,
- Oxide wie Al_2O_3 , Sb_2O_5 , ThO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , MoO_3
- Silikate wie Zeolithe, Zeolithe(NH_4^+), Schichtsilikate, Gerüstsilikate, H-Natrolite, H-Mordenite, NH_4 -Analcine, NH_4 -Sodalite, NH_4 -Gallate, H-Montmorillonite
- Säuren wie HClO_4 , SbF_5
- Füllstoffe wie Carbide, insbesondere SiC , Si_3N_4 , Fasern, insbesondere Glasfasern, Glaspulvern und/oder Polymerfasern, bevorzugt auf Basis von Polyazolen.

Als weiteres kann diese Membran auch perfluorierte Sulfonsäure Additive (0,1-20 wt%, bevorzugt 0,2-15 wt%, ganz bevorzugt 0,2-10 wt%) enthalten. Diese Additive führen zur Leistungsverbesserung, in der Nähe der Kathode zur Erhöhung der Sauerstofflöslichkeit und Sauerstoffdiffusion und zur Verringerung der Adsorption von Phosphorsäure und Phosphat zu Platin. (Electrolyte additives for phosphoric acid fuel cells. Gang, Xiao; Hjuler, H. A.; Olsen, C.; Berg, R. W.; Bjerrum, N. J.. Chem. Dep. A, Tech. Univ. Denmark, Lyngby, Den. J. Electrochem. Soc. (1993), 140(4),

896-902 und Perfluorosulfonimide as an additive in phosphoric acid fuel cell.

Razaq, M.; Razaq, A.; Yeager, E.; DesMarteau, Darryl D.; Singh, S. Case Cent. Electrochem. Sci., Case West. Reserve Univ., Cleveland, OH, USA. J. Electrochem. Soc. (1989), 136(2), 385-90.)

Nicht limitierende Beispiele für persulfonierte Additive sind:

Trifluormethansulfonsäure, Kaliumtrifluormethansulfonat, Natriumtrifluormethansulfonat, Lithiumtrifluormethansulfonat, Ammoniumtrifluormethansulfonat, Kaliumperfluorohexansulfonat, Natriumperfluorohexansulfonat, Lithiumperfluorohexansulfonat, Ammoniumperfluorohexansulfonat, Perfluorohexansulfonsäure, Kaliumnonafluorbutansulfonat, Natriumnonafluorbutansulfonat, Lithiumnonafluorbutansulfonat, Ammoniumnonafluorbutansulfonat, Cäsiumnonafluorbutansulfonat, Triethylammoniumperfluorohexasulfonat, Perfluorosulfoimide und Nafion.

Als weiteres kann die Membran auch Additive enthalten, die die im Betrieb bei der Sauerstoffreduktion erzeugten Peroxidradikale abfangen (primäre Antioxidanzien) oder zerstören (sekundäre Antioxidanzien) und dadurch wie in JP2001118591 A2 beschrieben Lebensdauer und Stabilität der Membran und Membranelektrodeneinheit verbessern. Die Funktionsweise und molekularen Strukturen solcher Additive sind in F. Gugumus in *Plastics Additives*, Hanser Verlag, 1990; N.S. Allen, M. Edge *Fundamentals of Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, 1992; oder H. Zweifel, *Stabilization of Polymeric Materials*, Springer, 1998 beschrieben.

Nicht limitierende Beispiele für solche Additive sind:

Bis(trifluormethyl)nitroxid, 2,2-Diphenyl-1-pikrinyldiazyl, Phenole, Alkylphenole, sterisch gehinderte Alkylphenole wie zum Beispiel Irganox, aromatische Amine, sterisch gehinderte Amine wie zum Beispiel Chimassorb; sterisch gehinderte Hydroxylamine, sterisch gehinderte Alkylamine, sterisch gehinderte Hydroxylamine, sterisch gehinderte Hydroxylaminether, Phosphite wie zum Beispiel Irgafos, Nitrosobenzol, Methyl.2-nitroso-propan, Benzophenon, Benzaldehyd-tert.-butylnitron, Cysteamin, Melanine, Bleioxide, Manganoxide, Nickeloxide, Cobaltoxide.

Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen, dotierten Polymerelektrolytmembranen gehören unter anderem die Verwendung in Brennstoffzellen, bei der Elektrolyse, in Kondensatoren und in Batteriesystemen. Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils werden die dotierten Polymerelektrolytmembranen vorzugsweise in Brennstoffzellen verwendet.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist. Für weitere Informationen über Membran-Elektroden-Einheiten wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patente US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen [US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805] enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten, sowie der zu wählenden Elektroden, Gasdiffusionslagen und Katalysatoren ist auch Bestandteil der Beschreibung.

In einer Variante der vorliegenden Erfindung kann die Membranbildung in Schritt C) anstelle auf einem Träger auch direkt auf der Elektrode erfolgen. Die Behandlung gemäß Schritt D) kann hierdurch entsprechend verkürzt werden, da die Membran nicht mehr zwingend selbsttragend sein muß. Auch eine solche Membran ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Elektrode die mit einer protonenleitenden Polymerbeschichtung auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Phosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion,
- B) Erwärmen der gemäß Schritt A) erhaltenen Lösung und/oder Dispersion auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren,
- C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt B) auf einer Elektrode,
- D) gegebenenfalls Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran.

Die vorstehend beschriebenen Varianten und bevorzugten Ausführungsformen sind auch für diesen Gegenstand gültig, so daß an dieser Stelle auf deren Wiederholung verzichtet wird.

Die Beschichtung hat nach Schritt C) eine Dicke zwischen 2 und 3000 µm, vorzugsweise zwischen 3 und 2000 µm, insbesondere zwischen 5 und 1500 µm hat.

Die Nachbehandlung in Schritt D) erfolgt zum Zwecke der vollständigen Polymerisation von ggf. noch vorhandenen Oligomeren.

Eine derartig beschichtete Elektrode kann in einer Membran-Elektroden-Einheit, die gegebenenfalls mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist, eingebaut werden.

In einer weiteren Variante kann auf die erfindungsgemäße Membran eine katalytisch aktive Schicht aufgebracht werden und diese mit einer Gasdiffusionslage verbunden werden. Hierzu wird gemäß den Schritten A) bis D) eine Membran gebildet und der Katalysator aufgebracht. Auch diese Gebilde sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Darüber hinaus kann die Bildung der Membran gemäß den Schritten A) bis D) auch auf einem Träger oder einer Trägerfolie erfolgen, die bereits den Katalysator aufweist. Nach Entfernen des Trägers bzw. der Trägerfolie befindet sich der Katalysator auf der erfindungsgemäßen Membran. Auch diese Gebilde sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Polymerfolie auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Phosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion,
- B) Erwärmen der gemäß Schritt A) erhaltenen Lösung und/oder Dispersion auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren,
- C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt B) auf einem Träger,
- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist,
- E) Ablösen der in Schritt C) gebildeten Membran vom Träger,
- F) Entfernen der vorhandenen Phosphorsäure und Trocknung.

Im Anschluß an Schritt E) wird in Schritt F) die in der Polymerfolie enthaltene Phosphorsäure entfernt. Diese erfolgt mittels einer Behandlungs-Flüssigkeit im

Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur (20°C) und der Siedetemperatur der Behandlungs-Flüssigkeit (bei Normaldruck).

Als Behandlungs-Flüssigkeit im Sinne der Erfindung und im Sinne von Schritt F) werden bei Raumtemperatur [d.h. 20°C] flüssig vorliegende Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole, Ketone, Alkane (aliphatische und cycloaliphatische), Ether (aliphatische und cycloaliphatische), Glykole, Ester, Carbonsäuren, wobei die vorstehenden Gruppenmitglieder halogeniert sein können, Wasser und Gemische derselben eingesetzt.

Vorzugsweise werden C1-C10 Alkohole, C2-C5 Ketone, C1-C10-Alkane (aliphatische und cycloaliphatische), C2-C6-Ether (aliphatische und cycloaliphatische), C2-C5 Ester, C1-C3 Carbonsäuren, Dichlormethan, Wasser und Gemische derselben eingesetzt.

Nachfolgend wird die in Schritt F) eingeschleuste Behandlungs-Flüssigkeit wieder entfernt. Dieses erfolgt vorzugsweise durch Trocknung, wobei die Temperatur und der Umgebungsdruck in Abhängigkeit vom Partial-Dampfdruck der Behandlungs-Flüssigkeit gewählt wird. Üblicherweise erfolgt die Trocknung bei Normaldruck und Temperaturen zwischen 20°C und 200°C. Eine schonendere Trocknung kann auch im Vakuum erfolgen. Anstelle der Trocknung kann in die Membran auch abgetupft und somit von überschüssiger Behandlungs-Flüssigkeit befreit werden. Die Reihenfolge ist unkritisch.

Im Anschluß an die Behandlung gemäß Schritt F) kann die Polymerfolie durch Einwirken von Hitze in Gegenwart von Luftsauerstoff an der Oberfläche noch vernetzt werden. Diese Härtung der Folienoberfläche verbessert die Eigenschaften zusätzlich. Diese Behandlung kann die vorstehende Trocknung teilweise oder ganz ersetzen, bzw. mit dieser Kombiniert werden.

Die Vernetzung kann auch, wie bereits vorstehend ausgeführt, durch Einwirken von IR bzw. NIR Licht oder durch β -Strahlen erfolgen.

Des weiteren kann im Anschluß an die Behandlung gemäß Schritt F) eine bereits vorstehend beschriebene thermische Nachbehandlung mit Schwefelsäure erfolgen. Dies führt zu einer weiteren anwendungstechnischen Verbesserung der Oberfläche.

Die erfindungsgemäße Polymerfolie weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten Polymerfolien auf.

Zusätzlich weist die erfindungsgemäße Polymerfolie weist Neben den bekannten Vorteilen von Separationsmembranen auf Basis von Polyazolen, wie hohe Temperatur- und Chemikalienbeständigkeit, besitzen die erfindungsgemässen Separationsmembranen verbesserte mechanische Eigenschaften infolge eines höheren Molekulargewichtes die zu einer erhöhten Langzeitstabilität und Lebensdauer sowie einem verbesserten Separationsverhalten führen. Insbesondere jedoch, enthalten diese Polymerfolien keine Verunreinigungen, die nur aufwendig bzw. nicht vollständig entfernt werden können.

Solche Separationsmembranen können als dichte Polymerfilme, poröse Hohlfasermembranen oder als poröse, offenzellige Polymerfilme gegebenenfalls mit kompakter Deckschicht hergestellt werden.

Zur Herstellung einer porösen Membran kann die Polymerlösung aus Schritt A) ebenfalls ein sogenannter Porenbildner wie zum Beispiel Glycerin enthalten. Bei der Behandlung in Schritt F) kommt es durch Lösemittelaustausch zur Ausbildung bekannter poröser Strukturen. Je nach Wahl der Zusammensetzung des Fällmittels können somit unterschiedliche Morphologien der Separationsmembranen herbeigeführt werden. Für Separationsanwendungen werden folgende Strukturen bevorzugt: i) symmetrische, poröse Struktur; ii) Asymmetrische poröse Struktur mit einer Polymerverdichtung nahe einer Membranoberfläche. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen solcher besonders geeigneter Strukturen von Polybenzimidazolmembran sind in Journal of Membrane Science Band 20, 1984, Seiten 147-66 offenbart.

Solche Phaseninversionsmembranen und Strukturen sind dem Fachmann bekannt. Membranen mit symmetrischer poröser Struktur werden angewendet als Separations- bzw. Filtrationsmembranen für Luft und Gasfiltration oder der Mikro- oder Ultrafiltration für Flüssigkeiten. Membranen mit asymmetrischer, poröser Struktur können vielseitig zur Umkehrosmose insbesondere Wasserentsalzung, Dialyse oder Gasaufbereitung benutzt werden.

Eine besonders zweckmässige Anwendung ist die Separation von Wasserstoff und Kohlendioxid aus Gasgemischen in Kombination mit einem porösen metallischen Träger. Alternative Technologien zur CO₂-Trennung benötigen wegen der geringen thermischen Stabilität der Polymermembran eine Abkühlung des Gases auf 150°C wodurch der Wirkungsgrad verringert wird. Die erfindungsgemässen Separationsmembranen auf Basis von Polyazolen können bis zu einer Temperatur

von 400°C dauerhaft betrieben werden und führen so zu einer Erhöhung der Ausbeute und einer Verringerung der Kosten.

Für weitere Informationen über Separationsmembranen auf Basis von Polyazolen wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patente WO 98/14505; US-A-4693815; US-A-4693824; US-A-375262; US-A-3737042; US-A-4512894; US-A-448687; US-A-3841492 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Separationsmembranen wird durch die vorliegende Erfindung mit umfaßt und ist Bestandteil der vorliegenden Beschreibung. Insbesondere können solche Separationsmembranen in Form von flachen Filmen oder als Hohlfasermembranen hergestellt werden.

Zur weiteren Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften können der Polymerfolie zusätzlich noch Füllstoffe zugesetzt werden. Die Zugabe kann entweder bei Schritt A und/oder B erfolgen oder nach der Polymerisation (Schritt B)

Nicht limitierende Beispiele für derartige Füllstoffe sind

Oxide wie Al_2O_3 , Sb_2O_5 , ThO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , MoO_3

Silikate wie Zeolithe, Zeolithe(NH_4^+), Schichtsilikate, Gerüstsilikate, H-Natrolite, H-Mordenite, NH_4 -Analcine, NH_4 -Sodalite, NH_4 -Gallate, H-Montmorillonite

Füllstoffe wie Carbide, insbesondere SiC , Si_3N_4 , Fasern, insbesondere Glasfasern, Glaspulvern und/oder Polymerfasern, bevorzugt auf Basis von Polyazolen.

Als weiteres kann die Polymerfolie auch Additive enthalten, die die im Betrieb bei der Gasfiltration möglicherweise erzeugten Radikale abfangen oder zerstören.

Nicht limitierende Beispiele für solche Additive sind:

Bis(trifluormethyl)nitroxid, 2,2-Diphenyl-1-pikrinyldiazyl, Phenole, Alkylphenole, sterisch gehinderte Alkylphenole wie zum Beispiel Irganox, aromatische Amine, sterisch gehinderte Amine wie zum Beispiel Chimassorb; sterisch gehinderte Hydroxylamine, sterisch gehinderte Alkylamine, sterisch gehinderte Hydroxylamine, sterisch gehinderte Hydroxylaminether, Phosphite wie zum Beispiel Irgafos, Nitrosobenzol, Methyl-2-nitroso-propan, Benzophenon, Benzaldehyd-tert.-butylnitron, Cysteamin, Melanine, Bleioxide, Manganoxide, Nickeloxide, Cobaltoxide.

Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen Polymerfolien gehört unter anderem die Verwendung als Filtermedium in der Gasfiltration und -trennung bzw.

Gasaufreinigung, sowie in der Umkehr-Osmose, als Substrate für flexible elektrische Schaltungen, als Batterieseparatoren, als Schutzfolie für elektrische Kabel, als Isolator in elektrischen Bauteilen und Vorrichtungen, wie Kondensatoren, als Schutzfolie für Metall- und sonstige Oberflächen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Polymer auf Basis von Polyazolen gemäß den vorstehenden Merkmalen deren Molekulargewicht ausgedrückt als Intrinsische Viskosität mindestens 1,4 dl/g beträgt und das durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Phosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
- B) Erwärmen des Gemische erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren,
- C) Ausfällen des in Schritt C) gebildeten Polymeren, Isolieren und Trocknen des erhaltenen Polymerpulvers, erhältlich ist.

Die bevorzugten Ausführungsformen für die Schritte A) und B) wurden bereits dargelegt, so daß an dieser Stelle auf deren Wiederholung verzichtet wird. Das Ausfällen in Schritt C) kann durch Einbringen des Materials aus Schritt B) in ein Fällungsbad. Dieses Einbringen erfolgt im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur (20°C) und der Siedetemperatur der Fällungs-Flüssigkeit (bei Normaldruck).

Als Fällungs-Flüssigkeit im Sinne der Erfindung und im Sinne von Schritt C) werden bei Raumtemperatur [d.h. 20°C] flüssig vorliegende Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole, Ketone, Alkane (aliphatische und cycloaliphatische), Ether (aliphatische und cycloaliphatische), Ester, Carbonsäuren, wobei die vorstehenden Gruppenmitglieder halogeniert sein können, Wasser und Gemische derselben eingesetzt.

Vorzugsweise werden C1-C10 Alkohole, C2-C5 Ketone, C1-C10-Alkane (aliphatische und cycloaliphatische), C2-C6-Ether (aliphatische und

cycloaliphatische), C2-C5 Ester, C1-C3 Carbonsäuren, Dichlormethan, Wasser und Gemische derselben eingesetzt.

Nachfolgend wird das ausgefällte Polymer von der Fällungs-Flüssigkeit wieder befreit. Dieses erfolgt vorzugsweise durch Trocknung, wobei die Temperatur und der Umgebungsdruck in Abhängigkeit vom Partial-Dampfdruck der Fällungs-Flüssigkeit gewählt wird. Üblicherweise erfolgt die Trocknung bei Normaldruck und Temperaturen zwischen 20°C und 200°C. Eine schonendere Trocknung kann auch im Vakuum erfolgen. Die Trocknungsmethode unterliegt keiner Einschränkung.

Die mittel des beschriebenen Verfahrens erhältlichen Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität beträgt diese mindestens 1,4 dl/g, vorzugsweise mindestens 1,5 dl/g und liegt somit deutlich über dem von handelsüblichem Polybenzimidazol ($IV < 1,1$ dl/g).

Die so erhaltenen Polymerpulver sind insbesondere als Rohstoff zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere für Folien und Fasern, geeignet.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Polymerfaser auf Basis von Polyazolen deren Molekulargewicht ausgedrückt als Intrinsische Viskosität mindestens 1,4 dl/g beträgt und die durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Phosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
- B) Erwärmen der Mischung aus Schritt A) auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren,
- C) Extrusion des in Schritt B) gebildeten Polyazol-Polymeren unter Ausbildung von Fasern,
- D) Einbringen der in Schritt C) gebildeten Fasern in ein Flüssigkeitsbad,
- E) Isolieren und Trocknen der erhaltenen Fasern, erhältlich ist.

Die bevorzugten Ausführungsformen für die Schritte A) und B) wurden bereits dargelegt, so daß an dieser Stelle auf deren Wiederholung verzichtet wird.

Die Extrusion in Schritt C) kann mittel sämtlicher bekannter Faserbildungsmethoden erfolgen. Die gebildeten Fasern können Endlos-Filamente sein oder - falls die Faserbildung analog der „Melt blow – Methode“ erfolgt - Stapelfaser-Charakter aufweisen. Die Titer der gebildeten Fasern unterliegen keiner Einschränkung, so daß auch Monofile, d.h. Draht-ähnliche Fasern herstellbar sind. Neben diesen sind auch Hohlfasern herstellbar. Der gewünschte Titer ergibt sich aus der beabsichtigten Verwendung der Faser. Das gesamte Handling der gebildeten Faser kann mittels bekannter Faser-Technologien erfolgen.

Nach der Extrusion gemäß Schritt C) werden die gebildeten Fasern in ein Fällungsbad eingebracht. Dieses Einbringen erfolgt im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur (20°C) und der Siedetemperatur der Fällungs-Flüssigkeit (bei Normaldruck).

Als Fällungs-Flüssigkeit im Sinne der Erfindung und im Sinne von Schritt C) werden bei Raumtemperatur [d.h. 20°C] flüssig vorliegende Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole, Ketone, Alkane (aliphatische und cycloaliphatische), Ether (aliphatische und cycloaliphatische), Ester, Carbonsäuren, wobei die vorstehenden Gruppenmitglieder halogeniert sein können, Wasser und Gemische derselben eingesetzt.

Vorzugsweise werden C1-C10 Alkohole, C2-C5 Ketone, C1-C10-Alkane (aliphatische und cycloaliphatische), C2-C6-Ether (aliphatische und cycloaliphatische), C2-C5 Ester, C1-C3 Carbonsäuren, Dichlormethan, Wasser und Gemische derselben eingesetzt.

Nachfolgend wird die Faser von dem Fällungs-Flüssigkeit befreit. Dieses erfolgt vorzugsweise durch Trocknung, wobei die Temperatur und der Umgebungsdruck in Abhängigkeit vom Partial-Dampfdruck der Fällungs-Flüssigkeit gewählt wird. Üblicherweise erfolgt die Trocknung bei Normaldruck und Temperaturen zwischen 20°C und 200°C. Eine schonendere Trocknung kann auch im Vakuum erfolgen. Die Trocknungsmethode unterliegt keiner Einschränkung.

Die Behandlung im Fällungsbad kann zur Ausbildung von porösen Strukturen führen. Je nach Verwendung sind diese für die nachfolgende Verwendung erwünscht.

Allgemeine Messmethoden:

Messmethode für IEC

Die Leitfähigkeit der Membran hängt stark vom Gehalt an Säuregruppen ausgedrückt durch die sog. Ionenaustauschkapazität (IEC) ab. Zur Messung der Ionenaustauschkapazität wird eine Probe mit einem Durchmesser von 3 cm ausgestanzt und in ein mit 100 ml Wasser gefülltes Becherglas gegeben. Die freigesetzte Säure wird mit 0,1 M NaOH titriert. Anschliessend wird die Probe entnommen, überschüssiges Wasser abgetupft und die Probe bei 160°C während 4h getrocknet. Dann bestimmt man das Trockengewicht, m_0 , gravimetrisch mit einer Genauigkeit von 0,1 mg. Die Ionenaustauschkapazität wird dann aus dem Verbrauch der 0,1M NaOH bis zum ersten Titrationsendpunkt, V_1 in ml, und dem Trockengewicht, m_0 in mg, gemäss folgender Formel berechnet:

$$IEC = V_1 \cdot 300 / m_0$$

Messmethode für spezifische Leitfähigkeit

Die spezifische Leitfähigkeit wird mittels Impedanzspektroskopie in einer 4-Pol-Anordnung im potentiostatischen Modus und unter Verwendung von Platinelektroden (Draht, 0,25 mm Durchmesser) gemessen. Der Abstand zwischen den stromabnehmenden Elektroden beträgt 2 cm. Das erhaltene Spektrum wird mit einem einfachen Modell bestehend aus einer parallelen Anordnung eines ohm'schen Widerstandes und eines Kapazitors ausgewertet. Der Probenquerschnitt der phosphorsäuredotierten Membran wird unmittelbar vor der Probenmontage gemessen. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird die Messzelle in einem Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und über eine in unmittelbarer Probennähe positioniertes Pt-100 Thermoelement geregelt. Nach Erreichen der Temperatur wird die Probe vor dem Start der Messung 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten

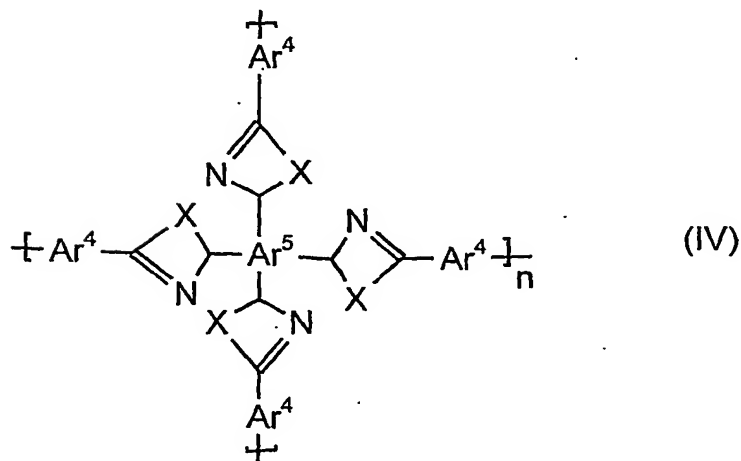
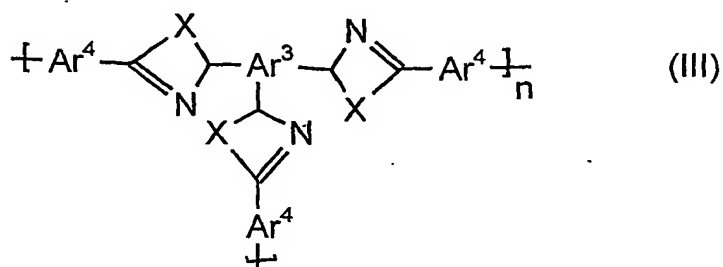
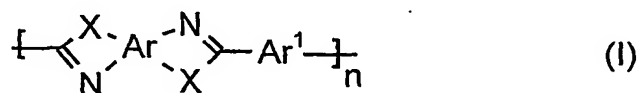
Patentansprüche

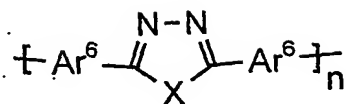
1. Protonenleitende Polymermembran auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
 - A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Phosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion,
 - B) Erwärmen der gemäß Schritt A) erhaltenen Lösung und/oder Dispersion auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren,
 - C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt B) auf einem Träger,
 - D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran.
2. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Tetra-Amino-Verbindungen 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan
3. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Dicarbonsäuren Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,5-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterphthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-

Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride eingesetzt werden.

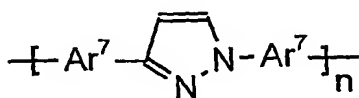
4. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Carbonsäure Tri-carbonsäuren, Tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride, vorzugsweise 1,3,5-benzene-tricarboxylic acid (trimesic acid); 1,2,4-benzene-tricarboxylic acid (trimellitic acid); (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-biphenyltricarboxylic acid; 3,5,4'-biphenyltricarboxylic acid und/oder 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid eingesetzt werden.
5. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Carbonsäure Tetracarbonsäuren deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride, vorzugsweise Benzol 1,2,4,5-tetracarbonsäuren; Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuren 3,5,3',5'-biphenyltetracarboxylic acid; Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure eingesetzt werden.
6. Membran gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Tri-carbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0,5 und 20 Mol % beträgt.
7. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als heteroaromatische Carbonsäuren heteroaromatische Di-carbonsäuren und Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren eingesetzt werden, welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten, vorzugsweise Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure, sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.
8. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt B) ein Polymere auf Basis von Polyazol enthält wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V)

und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX) und/oder (XXI) und/oder (XXII)

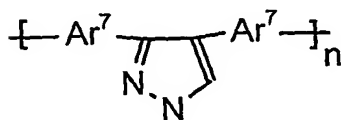




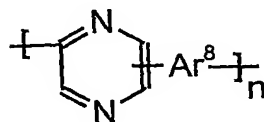
(V)



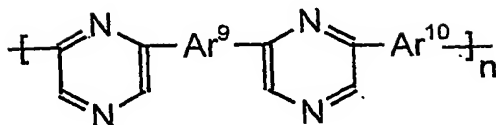
(VI)



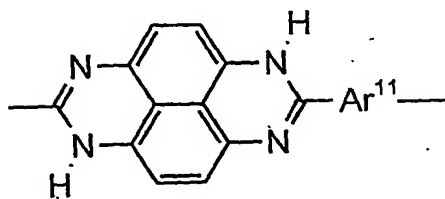
(VII)



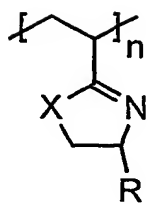
(VIII)



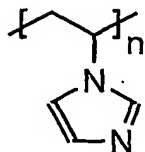
(IX)



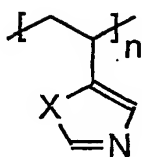
(X)



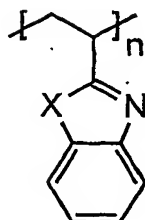
(XI)



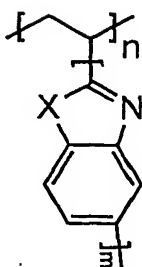
(XII)



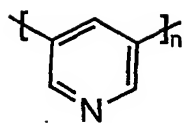
(XIII)



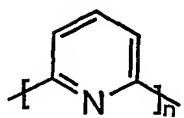
(XIV)



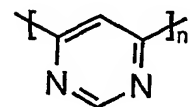
(XV)



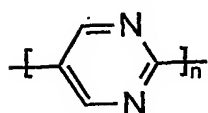
(XVI)



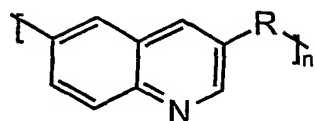
(XVII)



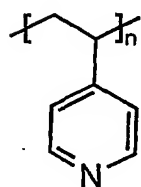
(XVIII)



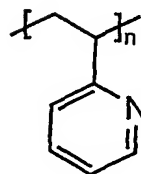
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

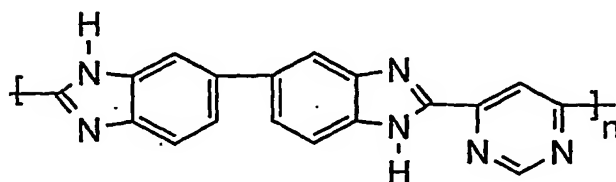
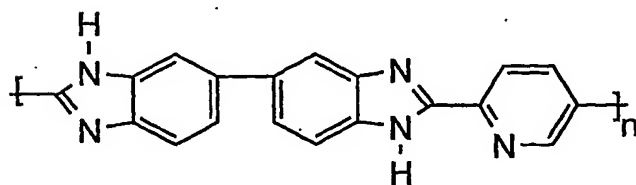
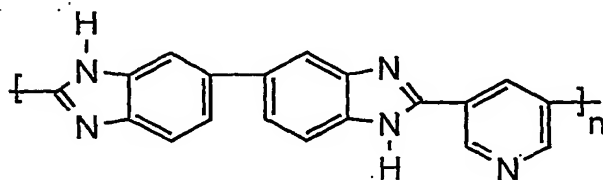
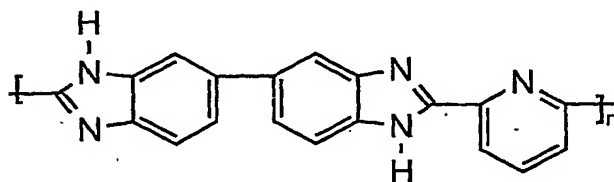
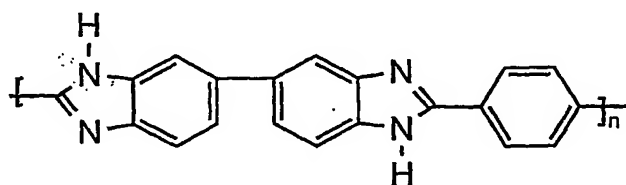
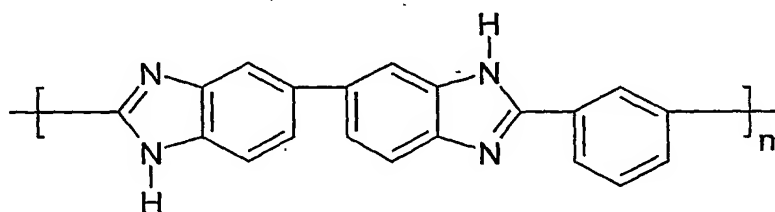
worin

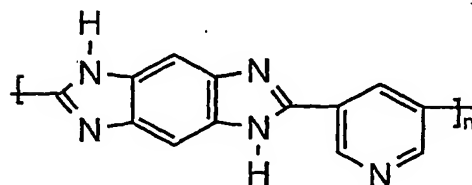
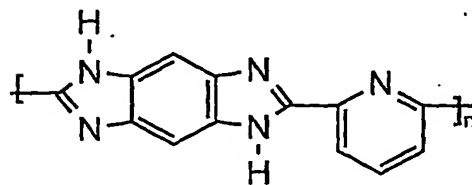
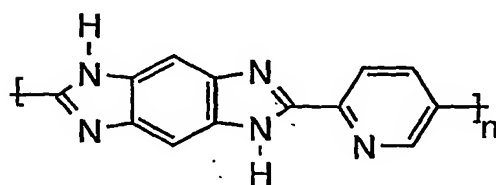
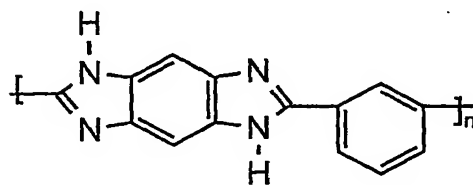
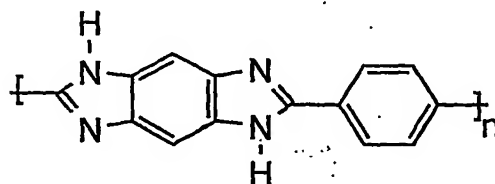
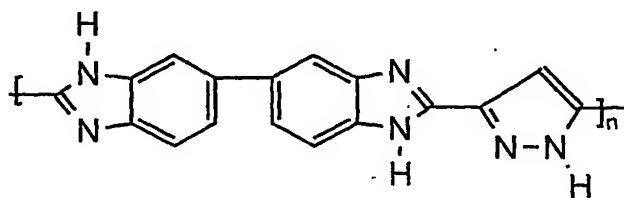
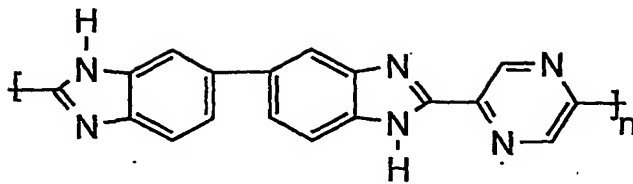
- Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar² gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar³ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁴ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁵ gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁶ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁷ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁸ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁹ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹⁰ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt
- R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht und
- n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist, gebildet wird.

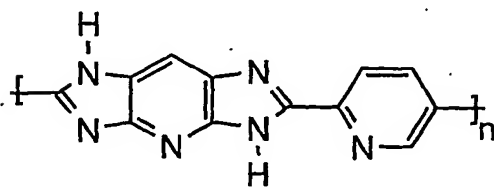
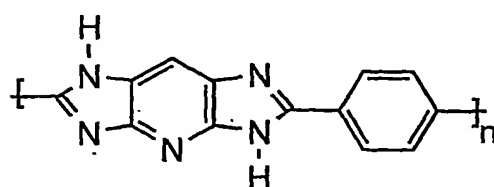
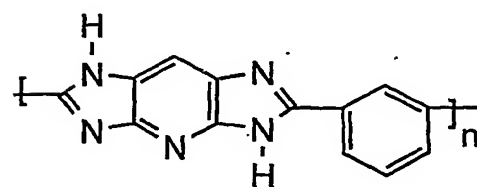
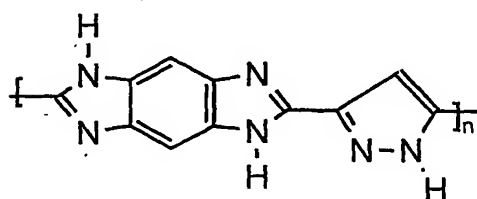
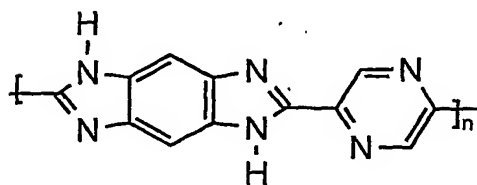
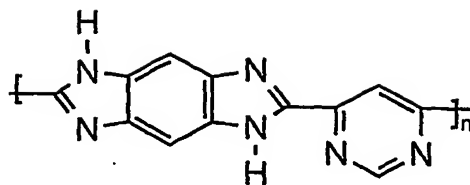
9. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt B) ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe Polybenzimidazol, Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole,

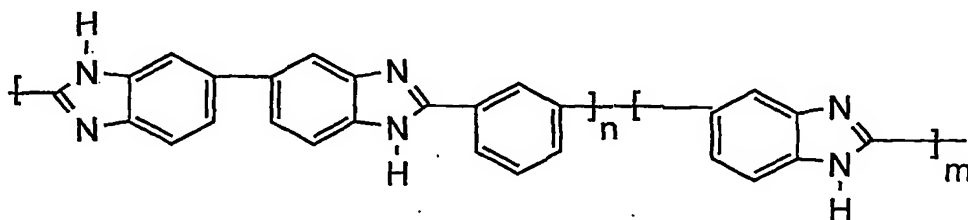
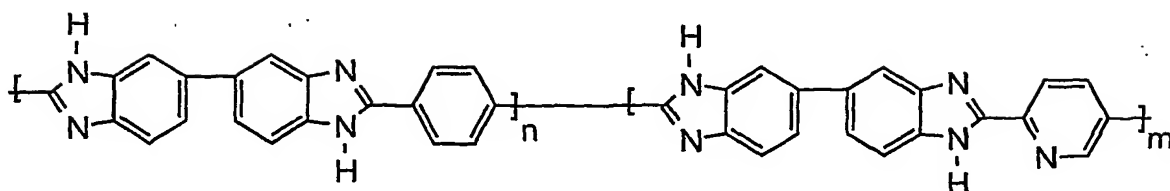
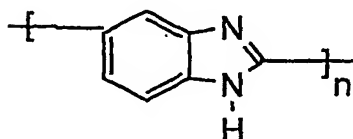
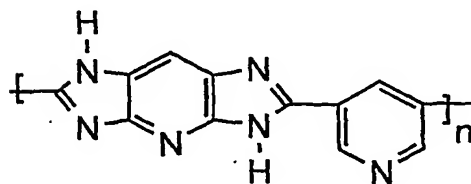
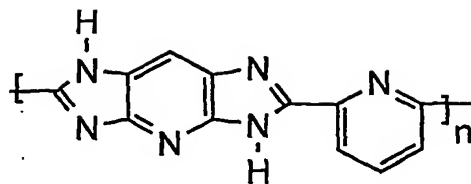
Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole und Poly(tetrazapyrene) gebildet wird.

10. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt B) ein Polymer enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten der Formel









wobei n und m eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist, gebildet wird.

11. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach Schritt B) und vor Schritt C) die Viskosität durch Zugabe von Phosphorsäure eingestellt wird.
12. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt C) eine Schicht mit einer Dicke von 20 und 4000 μm , vorzugsweise zwischen 30 und 3500 μm , insbesondere zwischen 50 und 3000 μm erzeugt wird.

13. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gemäß Schritt C) erzeugte Membran in Schritt D) behandelt wird bis die Membran selbsttragend ist und ohne Beschädigung vom Träger abgelöst werden kann.
14. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gemäß Schritt C) erzeugte Membran in Schritt D) durch Einwirken von Hitze in Gegenwart von Luftsauerstoff behandelt wird.
15. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gemäß Schritt C) erzeugte Membran noch Tri- oder Tetracarbonsäuren enthält, welche in Schritt D) vernetzt werden.
16. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gemäß Schritt C) erzeugte Membran in Schritt D) durch Behandlung mit Schwefelsäure vernetzt wird.
17. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gemäß Schritt C) erzeugte Membran in Schritt D) durch Einwirken von IR bzw. NIR Licht oder durch Bestrahlung mit β -Strahlen vernetzt wird.
18. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Schicht enthaltend eine katalytisch aktive Komponente aufweist.
19. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bildung der Membran gemäß den Schritten A) bis D) auf einem Träger oder einer Trägerfolie erfolgen, die bereits den Katalysator aufweist und nach Entfernen des Trägers bzw. der Trägerfolie sich der Katalysator auf der erfindungsgemäßen Membran befindet
20. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bildung der Membran gemäß den Schritten A) bis D) auf einer Elektrode als Träger erfolgt.
21. Elektrode die mit einer protonenleitenden Polymerbeschichtung auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
 - A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen

und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Phosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion,

- B) Erwärmen der gemäß Schritt A) erhaltenen Lösung und/oder Dispersion auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren,
 - C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt B) auf einer Elektrode,
 - D) gegebenenfalls Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran.
21. Elektrode gemäß Anspruch 21, wobei die Beschichtung eine Dicke zwischen 2 und 3000 µm, vorzugsweise zwischen 3 und 2000 µm, insbesondere zwischen 5 und 1500 µm hat.
22. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20.
23. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode gemäß Anspruch 21 oder 22 und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 20.
24. Brennstoffzelle enthaltend eine oder mehrere Membran-Elektroden-Einheiten gemäß Anspruch 22 oder 23.
25. Polymerfolie auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Phosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion,
 - B) Erwärmen der gemäß Schritt A) erhaltenen Lösung und/oder Dispersion auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren,
 - C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt B) auf einem Träger,
 - D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist,

- E) Ablösen der in Schritt C) gebildeten Membran vom Träger,
- F) Entfernen der vorhandenen Phosphorsäure und Trocknung.

26. Polymerfolie gemäß Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß das Entfernen der Phosphorsäure in Schritt F) mittels einer Behandlungs-Flüssigkeit erfolgt.
27. Verwendung der Polymerfolie gemäß einem der Ansprüche 25 oder 26 zur Filtration und/oder Separation von Gasen und/der Flüssigkeiten oder in der Umkehrosmose.
28. Polymere auf Basis von Polyazolen definiert in den Ansprüchen 8 bis 10 deren Molekulargewicht ausgedrückt als Intrinsische Viskosität mindestens 1,4 dl/g beträgt und die durch ein Verfahren umfassend die Schritte
 - A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Phosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
 - B) Erwärmen des Gemische erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren,
 - C) Ausfällen des in Schritt C) gebildeten Polymeren, Isolieren und Trocknen des erhaltenen Polymerpulvers, erhältlich ist.
29. Formkörper enthaltend Polymere gemäß Anspruch 18.
30. Polymerfaser auf Basis von Polyazolen deren Molekulargewicht ausgedrückt als Intrinsische Viskosität mindestens 1,4 dl/g beträgt und die durch ein Verfahren umfassend die Schritte
 - A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion

- B) Erwärmen der Mischung aus Schritt A) auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren,
 - C) Extrusion des in Schritt B) gebildeten Polyazol-Polymeren unter Ausbildung von Fasern
 - D) Einbringen der in Schritt C) gebildeten Fasern in ein Flüssigkeitsbad,
 - E) Isolieren und Trocknen der erhaltenen Fasern,
- erhältlich ist.

31. Polymerfaser gemäß Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt C) gebildeten Fasern in ein Fällungsbad eingebracht werden.